






Marking means, method of manufacture and their use in marking explosives

Patent number: EP0085414
Publication date: 1983-08-10
Inventor: WELLER WOLFGANG; EGGIMANN RUDOLF DR
Applicant: COATHYLENE SA (CH)
Classification:
- **International:** G09F3/00; C06B23/00
- **European:** C06B23/00G; G09F3/00
Application number: EP19830100815 19830128
Priority number(s): DE19823203373 19820202

Also published as:

 JP58161989 (A)
 FI830348 (A)
 ES8604475 (A)
 EP0085414 (B1)
 PT76165 (B)

more >>

Cited documents:

 US4131064
 US3897284
 FR2301888

BEST AVAILABLE COPY**Abstract of EP0085414**

1. A tracer (marking agent) containing a) at least 1 per cent by weight of iron powder and/or powder of a ferromagnetic alloy and at least two of the following groups of substances : b) fluorescent pigments ; c) organic solvent-soluble, water-insoluble fluorescent materials ; d) colorant pigments ; e) sparingly soluble and heat-stable oxides and/or salts of rarer metals ; f) oxides and/or sparingly soluble salts of rare-earth metals ; in microanalytically well detectable amounts in the form of a homogeneous mixture with a thermoplastic material, characterized in that the thermoplastically processable material is a high molecular weight synthetic materials having a low water absorption capacity, a high specific heat capacity, a low thermal conductivity, and a low specific gravity, more specifically a synthetic material selected from the group consisting of polyethylenes, polypropylenes, polyamides, polycarbonates, polyesters, polyoxymethylenes and acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(10)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 085 414
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83100815.6

(61) Int. Cl.³: G 09 F 3/00
C 06 B 23/00

(22) Anmeldetag: 28.01.83

(30) Priorität: 02.02.82 DE 3203373

(53) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.08.83 Patentblatt 83/32

(64) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: Plast-Labor S.A.
15, chemin St. Joseph
CH-1630 Butle(CH)

(72) Erfinder: Weller, Wolfgang
Rue des Alouettes
CH-1635 La Tour de Trême(CH)

(72) Erfinder: Eggimann, Rudolf, Dr.
4 D Mon Repos
CH-1635 La Tour de Trême(CH)

(74) Vertreter: Werner, Hans-Karsten, Dr. et al.
Deichmannhaus am Hauptbahnhof
D-5000 Köln 1(DE)

(64) Markierungsmittel, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Markierung von Sprengstoffen.

(67) Das Markierungsmittel enthält in hochmolekulare, thermoplastisch verarbeitbare Polymere eingebettete ferromagnetische Teile, ggf. fluoreszierende Farbstoffe, Fluoreszenzpigmente, lösliche und unlösliche Fluoreszenzfarbstoffe, Farbpigmente, Oxide und/oder Salze von selteneren Metallen sowie Oxide und/oder schwerlösliche Salze seltener Erden in mikroanalytisch gut erfaßbaren Mengen. Sie werden hergestellt durch homogenes Verschmelzen der Komponenten, Granulieren und Vermahlen. Sie eignen sich insbesondere zur Markierung von Sprengstoffen.

EP 0 085 414 A1

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Markierungsmittel, insbesondere zur Markierung von Sprengstoffen, welche eine Identifizierung des verwendeten Stoffes bezüglich Herkunft und Zusammensetzung und ggf. auch Herstellungsdatum mit
- 5 Hilfe mikroanalytischer Methoden gestatten. Weiterhin betrifft die Erfindung das Verfahren zur Herstellung solcher Markierungsmittel und deren Verwendung insbesondere zur Markierung von Sprengstoffen. Die zunehmende Entwendung und unerlaubte Benutzung von Sprengstoffen hat zu dem Bedürfnis
- 10 geführt, die Herkunft, die Art und ggf. auch den Herstellungszeitpunkt von Sprengstoffen eindeutig nachweisen zu können. Dieses Bedürfnis hat bereits in gesetzlichen Bestimmungen Niederschlag gefunden; vgl. Verordnung über explosionsgefährliche Stoffe vom 26.3.1980 des Schweizer Bundes-
- 15 rates, Art. 5, Satz 3, welcher lautet: "Der Sprengstoff muß eine Markierungssubstanz enthalten, über die sich seine Herkunft auch nach der Explosion sicher feststellen läßt. Die Markierungssubstanz bedarf der Genehmigung der Zentralstelle, welche geänderten Verhältnissen Rechnung zu tragen hat."
- 20 Bisher ist erst ein derartiges Markierungsmittel auf den Markt gekommen. Es handelt sich um ein Produkt der Firma 3 M, welches aus einem Laminat von 9 Schichten eines Melaminharzes besteht. In die 9 Schichten des Melaminharzes sind verschiedene Stoffe wie Fluoreszenzpigment, Farbstoffe und
- 25 magnetisches Material eingearbeitet. Es ist anzunehmen, daß zunächst Folien oder Platten hergestellt werden, die anschließend zerbrochen und gemahlen werden. Ein Produkt dieser Art, beispielsweise beschrieben in der US-PS 4 053 433.
- 30 Aus den US-PS 3 772 200 sowie der entsprechenden DE-PS 2 343 774 ist bekannt, vier unterschiedliche, meist seltene Elemente, vorwiegend in Form ihrer Oxide zu mischen, in einem Muffelofen in eine Glasmasse einzuschmelzen und aus dieser Gesamtschmelze dann durch übliche Verfahren Mikrogaskugeln
- 35 herzustellen. Diese Produkte überstehen zwar die Sprengstoff-

explosion, können aber nur sehr schwierig wieder aufgefunden und vom Explosionschutt getrennt werden. Eine angebliche Verbesserung dieses Produktes wird in der US-PS 3 897 284 beschrieben, bei welcher anstelle von Glas nicht klebende organische Substanzen mit einem Schmelzpunkt über 60°C verwendet werden sollen. Die Verbesserung soll insbesondere darin bestehen, daß die so erhaltenen Produkte mit Sprengstoff besser verträglich sind und nicht dazu neigen, deren Empfindlichkeit zu steigern, wie die Glaskügelchen. Als nicht klebende organische Substanzen wurden in den Beispielen ausschließlich extrem niedermolekulare Polyäthylene, Parafinwachse oder Epoxyharze verwendet, da es nur mit diesen möglich ist, nach der Einbettung der Metalloxide aus dem Gemisch noch ein Pulver, das hergestellt werden muß, zu erhalten. Dies ist in sämtlichen Beispielen durch Sprühtrocknung erfolgt. Sprühtrocknung ist aber nur mit organischen Substanzen möglich, die bei den gegebenen Temperaturen eine extrem niedrige Viskosität besitzen. Die so erhaltenen Produkte waren offensichtlich wiederum für die Praxis nicht brauchbar und führten nicht zu Handelsprodukten.

Aus den US-PS 4 131 064 und US-PS 4 197 104 sind andere Markierungsmittel bekannt, die mit Hilfe eines Kaliumsilikatbinders zu Partikeln verarbeitet und ggf. noch mit einer dünnen Polyäthylene-Schicht ummantelt wurden. Zusätzlich wurde versucht, durch Zusatz verschiedener Ferrite Produkte mit verschiedenen Curie-Punkten zu erhalten. Auch diese Produkte haben offensichtlich einen negativen Einfluß auf Stabilität und Lagerfähigkeit der Sprengstoffe gehabt. Weiterhin scheint sich die Kodierung durch den verschieden großen Einfluß der Temperatur bei der Explosion mehr oder weniger stark verändert zu haben, so daß eine eindeutige Dekodierung nicht mehr möglich ist. Aus den US-PS 3 961 106, 3 967 990 und 3 993 838 ist bekannt, die weiter oben beschriebenen Markierungsmittel mit einer dünnen Schicht von niedermolekularem Polyäthylen oder Wachs zu überziehen, um die Ver-

träglichkeit mit dem Sprengstoff zu erhöhen. Aber auch derartige Produkte sind offensichtlich bisher nicht in der Lage gewesen, alle Anforderungen der Praxis zu erfüllen.

5 Ein allen Anforderungen genügendes Markierungsmittel muß folgende Bedingungen erfüllen:

10 a) Das Markierungsmittel muß über Jahre im Sprengstoff unverändert erhalten bleiben. Es darf den Sprengstoff nicht instabilisieren oder seine Zusammensetzung verändern.

b) Das Markierungsmittel muß die Explosion überstehen und am Explosionsort verbleiben.

15 c) Das Markierungsmittel muß im übrigen Explosionsschutt auffindbar sein, von diesem abtrennbar und eindeutig analysierbar sein.

20 d) Das Markierungsmittel muß auf einem System mit sehr hoher Variierbarkeit bestehen und dabei Verbindungen enthalten, die zumindest in dieser Kombination in der Umwelt nicht vorkommen.

e) Das Markierungsmittel muß im Mikromaßstab gut und eindeutig analysierbar sein.

25 f) Das Markierungsmittel muß gegen Wasser und übliche Lösungsmittel beständig sein.

Das oben beschriebene Produkt der Firma 3 M erfüllt diese Voraussetzungen zum Teil, erhöht jedoch auf Grund seines
30 komplizierten Herstellungsprozesses die Kosten des Sprengstoffes in nicht unerheblichem Maße.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, ein Markierungsmittel zur Verfügung zu stellen, welches alle oben genannten Anforderungen an ein Markierungsmittel für Sprengstoffe erfüllt.

- 5 Es wurde gefunden, daß überraschenderweise hochmolekulare Kunststoffe mit geringer Wasseraufnahmefähigkeit, hoher spezifischer Wärme, geringer Wärmeleitfähigkeit und geringem spezifischem Gewicht, insbesondere aus der Gruppe der Polyäthylene, Polypropylene, Polyamide, Polycarbonate, Polyester, Polyoximethylene oder Acrylnitril-Butadien-Styrol-
10 copolymere geeignet sind, thermoplastisch verarbeitbar zu sein, um
- a) mindestens 1 Gew.-% Eisenpulver und/oder Pulver ferro-
15 magnetischer Legierungen sowie mindestens 2 der folgenden Substanzgruppen,
- b) Fluoreszenzpigmente,
- 20 c) in organischen Lösungsmitteln lösliche, wasserunlösliche Fluoreszenzstoffe,
- d) Farbpigmente,
- 25 e) schwer lösliche und hitzebeständige Oxide und/oder Salze von selteneren Metallen,
- f) Oxide und/oder schwerlösliche Salze seltener Erden in mikroanalytisch gut erfaßbaren Mengen, homogen vermischt
30 aufzunehmen und Markierungsmittel mit hervorragenden Eigenschaften zu bilden. Derartige Kunststoffe mit Inhaltstoffen sind selbstverständlich nicht mehr durch Sprühtrocknung pulverisierbar, sie lassen sich jedoch nach dem Abkühlen der Schmelze granulieren und vermahlen. Die so erhaltenen
35 Produkte erfüllen alle obigen Bedingungen für ein gutes

Markierungsmittel. Die Teilchengröße der Markierungsmittel nach dem Vermahlen beträgt vorzugsweise 100 bis 1200 μm .

5 Erfindungswesentlich ist, daß die verwendeten Kunststoffe hochmolekular und thermoplastisch verarbeitbar sind und gleichzeitig geringe Wasseraufnahmefähigkeit, hohe spezifische Wärme, geringe Wärmeleitfähigkeit und geringes spezifisches Gewicht aufweisen.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Markierungsmitteln enthaltend

a) mindestens 1 Gew.-% Eisenpulver und/oder Pulver ferromagnetischer Legierungen sowie mindestens 2 der folgenden
15 Substanzgruppen,

b) Fluoreszenzpigmente,

c) in organischen Lösungsmitteln lösliche, wasserunlösliche
20 Fluoreszenzstoffe,

d) Farbpigmente,

e) schwer lösliche und hitzebeständige Oxide und/oder Salze
25 von selteneren Erden,

f) Oxide und/oder schwerlösliche Salze seltener Erden in mikroanalytisch gut erfaßbaren Mengen, homogen vermischt in einem thermoplastischen Material, ist dadurch gekennzeichnet, daß man als thermoplastisch verarbeitbares Material einen hochmolekularen Kunststoff mit geringer Wasseraufnahmefähigkeit, hoher spezifischer Wärme, geringer Wärmeleitfähigkeit und geringem spezifischen Gewicht, insbesondere aus der Gruppe der Polyäthylene, Polypropylene, Polyamide, Polycarbonate, Polyester, Polyoximethylene oder
35 Acrylnitril-Butadien-Styrolcopolymere, verwendet, die

Substanzen a) bis f) in die Schmelze einbringt, homogen vermischt, das Gemisch granuliert und vermahlt.

5 Das Eisenpulver und/oder Pulver ferromagnetischer Legierungen muß mindestens in Mengen von 1 % vorliegen, damit das Markierungsmittel mit Hilfe von Magneten aus dem Explosionsschutt herausgeholt werden kann. Im allgemeinen werden Mengen von 3 bis 20 Gew.-% ferromagnetischen Materials eingesetzt. Besonders bewährt haben sich Mengen von 5 bis 12
10 Gew.-%.

Zur eindeutigen Kodierung und Dekodierung der erfindungsgemäßen Markierungsmittel müssen mindestens 2 der Substanz-

- gruppen Fluoreszenzpigmente, Fluoreszenzstoffe, Farbpigmente, Oxide und/oder Salze von selteneren Metallen sowie Oxide und/oder schwerlösliche Salze seltener Erden vorliegen. Je mehr verschiedene Substanzgruppen zum Einsatz kommen, umso größer ist die Variierbarkeit und umso leichter ist eine eindeutige Zuordnung nach Hersteller, Herstellungsdatum und Zusammensetzung des Sprengstoffes möglich. Um die Substanzgruppen in den erfindungsgemäßen Markierungsmitteln auch mikroanalytisch gut erfassen zu können, sollen diese in den folgenden Mengen vorliegen:
- 5 b) Fluoreszenzpigmente in Mengen von 0,1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%, .
 - 15 c) Fluoreszenzstoffe in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%,
 - d) Farbpigmente in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%,
 - e) Oxide und/oder Salze von selteneren Metallen in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%., vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%,
 - 20 f) Oxide und/oder Salze seltener Erden in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%.

Die Fluoreszenzpigmente sollen unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln sein, während die Fluoreszenzstoffe zwar wasserunlöslich, aber in organischen Lösungsmitteln löslich sein sollen. Hierdurch lassen sich diese Substanzgruppen leicht voneinander trennen und unabhängig voneinander analytisch bestimmen. Auch die Farbpigmente, Oxide und/oder Salze von selteneren Metallen und

Oxide und/oder schwerlösliche Salze seltener Erden sollen in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich sein, so daß sie auf alle Fälle im Rückstand verbleiben und dann nebeneinander eindeutig analytisch bestimmt werden können.

- 5 Um die verschiedenen Substanzgruppen homogen im erfindungs-
gemäßen Markierungsmittel zu verteilen, müssen sie in der
Schmelze der Polymeren eingebracht und intensiv vermischt
werden. Hierfür haben sich Mischwerkzeuge mit extrem guter
Scher- und Knetwirkung bewährt. Einschneckenextruder sind
10 hierfür noch ungeeignet. Zweischneckenextruder sind dann
gut geeignet, wenn sie hohe Scherkräfte entwickeln. Bewährt
hat sich beispielsweise der Zweischneckenknetter vom Typ
ZSK der Firma Werner & Pfleiderer, Stuttgart. Auch der
chargenweise arbeitende Zwangsmischer vom Typ Banbury er-
15 scheint geeignet zu sein. Die homogenen Gemische werden an-
schließend granuliert. Die Granulate sollten vorzugsweise
Kantenlängen von 2 bis 6 mm aufweisen. Derartige Granulate
lassen sich ohne Schwierigkeit zu Pulvern mit einer Korn-
größe von 100 bis 1200 μm vermahlen. Es ist wünschenswert,
20 relativ enge Korngrößenverteilungen zu erhalten, weil sich
Teilchen gleicher Größe unter den Bedingungen der Explosion
einheitlicher verhalten als Produkte mit sehr breiter Korn-
größenverteilung. Sofern die Kantenlängen der Granulate
größer als 6 mm sind, erhält man beim Mahlen Markierungs-
25 mittel mit relativ breiter Korngrößenverteilung, was insbe-
sondere bei der Markierung von Sprengstoffen unerwünscht ist.
Bei Sprengstoffen hat man mit Markierungsmitteln optimale
Ergebnisse erzielt, die aus möglichst einheitlichen Korn-
größen im Bereich von 200 bis 600 μm liegen. Gewünschten-
30 falls kann man von dem gemahlenen Produkt durch Sieben die
Teilchen besonders groß und besonders kleiner Kantenlänge
abtrennen und dadurch eine enge Korngrößenverteilung errei-
chen. Im übrigen kann die optimale Korngrößenverteilung
auch etwas von der Art des zu markierenden Sprengstoffes

abhängen, da die Markierungsmittel auch möglichst homogen mit dem jeweiligen Sprengstoff vermischt werden sollten.

Als Kunststoffe hochmolekularer, thermoplastisch verarbeitbarer Polymerer mit geringer Wasseraufnahmefähigkeit, hoher spezifischer Wärme, geringer Wärmeleitfähigkeit und geringem spezifischem Gewicht haben sich insbesondere Polyäthylene, Polypropylene, Polyamide, Polycarbonate, Polyester, Polyoximethylene und Acrylnitrilbutadienstyrolcopolymere bewährt. Diese Polymere lassen sich ohne Zersetzung in geschmolzenem Zustand mit den analytisch nachweisbaren Substanzgruppen homogen vermischen. Sie sind auch geeignet, diese Substanzen über lange Zeit unverändert zu erhalten und ihre analytische Bestimmung zwecks Dekodierung zu ermöglichen. Da die verwendeten Polymere reproduzierbare thermische Eigenschaften besitzen, die mittels Differential-Thermo-Analyse mikroanalytisch bestimmbar sind, können auch diese Kriterien zur Identifizierung und Dekodierung herangezogen werden. Das Molekulargewicht bzw. die Schmelzviskosität der Polymeren sind unkritisch, solange die Polymeren sich thermoplastisch gut verarbeiten lassen, jedoch gegen Wasser und organische Lösungsmittel bei Raumtemperatur ausreichend stabil sind. Die hohe spezifische Wärme und geringe Wärmeleitfähigkeit schützt die in den Kunststoff eingebrachten Substanzen vor der Einwirkung der Explosionshitze. Das geringe spezifische Gewicht gestattet die leichtere Abtrennung der erfindungsgemäßen Markierungsmittel vom Explosionsschutt durch Flüssigkeiten geeigneter spezifischer Dichte.

Die ferromagnetischen Teile dienen wie gesagt nur zur Abtrennung und Anreicherung der erfindungsgemäßen Markierungsmittel vom Explosionsschutt und nicht zur analytischen Dekodierung. Als ferromagnetische Materialien haben sich insbesondere Eisenpulver mit einer Oberkorngröße von weniger als 60 μm bewährt. Derartige Eisenpulver mit einem Reinheitsgehalt von 99,5 % sind beispielsweise unter der Bezeichnung

RZ 60 von der Firma Mannesmann-DEMAG erhältlich. Prinzipiell kommen aber auch alle anderen ferromagnetischen Legierungen infrage, sofern sie in Pulverform zur Verfügung stehen. Sofern diese Legierungen relativ seltene Legierungsbestand-

5 teile enthalten, können prinzipiell auch diese zur Identifizierung und Dekodierung herangezogen werden.

Die den erfindungsgemäßen Markierungsmitteln zugesetzten Substanzen sollten gegen kurzzeitige Hitzeeinwirkungen von 200 bis 300°C beständig sein. Als Fluoreszenzpigmente

10 kommen prinzipiell alle solche Pigmente infrage, die sich durch ihr Fluoreszenzspektrum und ihre Eigenfarbe eindeutig voneinander unterscheiden lassen. Beispiele für geeignete Fluoreszenzpigmente sind die von der Firma Industrial Colours Ltd., England, unter der Bezeichnung FLARE 910,

15 orange, green und yellow vertriebenen Pigmente oder die LUMILUX C-Leuchtpigmente der Firma Riedel-de Haën AG, BRD. Als Fluoreszenzstoffe kommen prinzipiell alle in organischen Lösungsmitteln löslichen Fluoreszenzstoffe infrage, die mit Hilfe organischer Lösungsmittel aus den Markierungsmitteln

20 herausgelöst werden können. Die Fluoreszenzstoffe sollten vorzugsweise wasserunlöslich sein, so daß sie nicht bereits durch Wasser aus dem Markierungsmittel herausgelöst werden können. Beispiele für geeignete Fluoreszenzstoffe sind die unter den Bezeichnungen UVITEX OB, UVITEX 127 und UVITEX

25 OB-P der Firma Ciba und unter den Bezeichnungen FLUOLITE XNR und FLUOLITE XMP der Firma ICI vertriebenen Produkte. Als Farbpigmente können wiederum alle ausreichend unlöslichen und wärmestabilen Pigmente verwendet werden, deren Emissionsspektrum eindeutig identifizierbar ist. Geeignete Farbstoffpigmente sind z.B. Sicoplast Gelb 12-0190 und Sicoplast rot 32-0300 sowie z.B. die von der Firma ICI unter der Bezeichnung Waxoline vertriebenen Pigmente mit den Farben blau, rubinrot, grün und gelb.

Als schwerlösliche und hitzestabile Oxide und/oder Salze von selteneren Metallen kommen beispielsweise Titandioxid, Kupferoxid, Zinkoxid, Strontiumcarbonat, Cadmiumsulfid, Antimontrioxid, Bariumsulfat, Lanthantrioxid und Wismuttrioxid infrage. Als Oxide und/oder schwerlösliche Salze der seltenen Erden kommen insbesondere Cer-IV-Oxid sowie die übrigen Oxide und ggf. Oxalate der Lantaniden infrage. Im übrigen können schwerlösliche und hitzestabile Oxide und/oder Salze von allen Metallen, allein oder in Kombination, verwendet werden, sofern sie mikroanalytisch eindeutig, z.B. durch Röntgenfluoreszenzspektrometrie, identifiziert werden können.

Die erfindungsgemäßen Markierungsmittel sind prinzipiell geeignet, Substanzen bezüglich ihrer Herkunft, ihrer Zusammensetzung und ihres Herstelldatums zu markieren, sofern hieran ein ernsthaftes Interesse besteht. Derartige Interesse besteht oder entsteht prinzipiell bei Stoffen, die die Sicherheit der Bevölkerung beeinträchtigen können. So können die erfindungsgemäßen Markierungsmittel insbesondere zur Identifizierung von pulverförmigen Gütern benutzt werden, bei denen es aus sicherheitstechnischen oder kriminologischen Gründen sinnvoll oder wichtig ist, sie bezüglich Typ, Hersteller und Herstelldatum identifizieren zu können. Besondere Bedeutung hat dieses Problem bereits bei Sprengstoffen. Die erfindungsgemäßen Markierungsmittel sollen daher insbesondere zur Markierung von Sprengstoffen verwendet werden.

In den nachfolgenden Beispielen sind einige typische Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Markierungsmittel sowie ihre Herstellung beschrieben. Alle Prozentangaben hierin sind Gewichtsprozent.

Beispiel 1

	15,2 kg Niederdruck-Polyäthylenpulver	(76 %)
	2,0 kg Eisenpulver	(10 %)
	1,6 kg Fluoreszenzpigment	(8 %)
5	0,6 kg Cer-IV-Oxid	(3 %)
	0,6 kg Antimontrioxid	(3 %)

werden als trockenes Pulver in einem Fluidmischer vom Typ Henschel FM 75 mit einem Volumen von 75 l und einer Drehzahl der Mischwerkzeuge von 1600 UpM eingegeben und 2 Min. durch-

10 gemischt. Dieses Gemisch wird in den Eintragsbehälter eines Zweischneckenkneters vom Typ Werner & Pfleiderer ZSK 53 M 50 eingefüllt und bei einer Schneckendrehzahl von 200 UpM und einer Massetemperatur von 170°C homogenisiert. Das homogenisierte Gemisch wird ausgetragen und granuliert zu zylinder-

15 förmigen Granulaten mit einer Kantenlänge von 4 mm in einer Mahlanlage vom Typ Pallmann PP8 bei einer Trärgastemperatur von max. 40°C auf eine Oberkorngrenze von 630 µm vermahlen. Das fertige Markierungsmittel besitzt eine Korngrößenverteilung von 80 bis 630 µm bei einem Gewichtsmittelwert von

20 310 µm. Als Rohstoffe wurden folgende käufliche Materialien verwendet:

Niederdruckpolyäthylenpulver

ELTEX A 4090 P mit einer Korngrößenverteilung von 30 - 900µm, einem Meltindex (2,16 Kp/190°C) von 9 g/10 min. und einer

25 Dichte (23°C) von 0,953 g/cm³. ELTEX ist ein Markenzeichen der Firma Solvay, Belgien.

Eisenpulver

RZ 60 mit einer Oberkorngroße von 60 µm und einer Reinheit von 99,5 %. RZ 60 ist ein Markenzeichen der Firma Mannesmann-

30 DEMAG, B.R.D.

Fluoreszenzpigment

FLARE 910 orange 4, orangene Eigenfarbe. FLARE ist ein
Markenzeichen der Firma INDUSTRIAL COLOURS LTD., England.

Cer-IV-oxid

- 5 Ein Produkt der Firma MERK, B.R.D. mit einer Reinheit von
99,9 %.

Antimontrioxid

- 10 TIMONOX - WHITE STAR mit einer Reinheit von 99 %. TIMONOX-
WHITE STAR ist ein Markenname der Firma ASSOCIATED LEAD
Manufacturers Ltd., England.

Beispiel 2

Folgende trockenen, pulverförmigen Komponenten werden in einem Pflugschermischer vom Typ Lödige FM 130 D mit einem Volumen von 130 l und einer Drehzahl der Mischwerkzeuge von 1000 UpM gegeben, während 4 Min. durchgemischt und dann in den Eintragsbehälter eines Planetwalzenextruders vom Typ Battenfeld-EKK PWE 100 EV eingefüllt, dann bei einer Schneckendrehzahl von 30 UpM und einer Masstemperatur von 145°C homogenisiert, ausgetragen und granuliert:

- | | | |
|----|-------------------------------------|---------|
| 10 | 31,6 kg Hochdruck-Polyäthylenpulver | (79 %) |
| | 4,0 kg Eisenpulver | (10 %) |
| | 2,4 kg Fluoreszenzpigment | (6 %) |
| | 1,2 kg Lanthan-III-oxid | (3 %) |
| | 0,8 kg Titandioxid | (2 %). |

- 15 Die so erhaltenen zylinderförmigen Granulate mit einer Kantenlänge von 3 mm werden gemäß Beispiel 1 auf eine Endfeinheit von 80 - 630 µm vermahlen.

Es wurden folgende am Markt erhältliche Rohstofftypen verwendet:

- 20 Hochdruck-Polyäthylenpulver
Coathylene HO 2454, basierend auf Lotrene MD 0707 mit einer Korngrößenverteilung von 80-630 µm, einem Meltindex (2,16 Kp/190°C) von 7 g/10 min. und einer Dichte (23°C) von 0,924 g/cm³. Coathylene ist ein Markenname der Firma
- 25 Plast-Labor SA, Schweiz, Lotrene ein Markenname der Firma CdF, Frankreich.

Eisenpulver

Entspricht Beispiel 1.

Fluoreszenzpigment

Flare 910 yellow 27, gelbe Eigenfarbe, Lieferant wie Beispiel 1.

Lanthan-III-Oxid

- 5 Ein Produkt der Firma Merk, B.R.D. mit einer Reinheit von 99,9 %.

Titandioxid

Kronos CL 220 mit einer Reinheit von 92,5 %.

Kronos ist ein Markenname der Firma Kronos-Titan GmbH, BRD.

10 Beispiel 3

Gemäß Verfahren aus Beispiel 1 (Massetemperatur im Extruder beträgt abweichend 195°C) wird aus folgenden trockenen, pulverförmigen Komponenten ein zylindrisches Granulat mit 5 mm Kantenlänge hergestellt und gemäß Verfahren aus Beispiel 15 1 auf eine Endfeinheit von 80 - 630 µm vermahlen:

15,4 kg Polypropylenpulver	(77 %)
2,0 kg Eisenpulver	(10 %)
1,4 kg Fluoreszenzpigment	(7 %)
0,6 kg Yttrium-III-oxid	(3 %)
20 0,6 kg Zinkoxid	(3 %).

Es wurden folgende am Markt erhältliche Rohstofftypen verwendet:

Polypropylenpulver

- Moplen FL V 20 mit einer Korngrößenverteilung von 40 - 450µm,
25 einem Meltindex (2,16 Kp/230°C) von 16 g/10 min. und einer Dichte (23°C) von 0,90 g/cm³.
Moplen ist ein Markenname der Montedison, Italien.

Eisenpulver

Entspricht Beispiel 1.

Fluoreszenzpigment

Flare 910 green 8, grüne Eigenfarbe. Lieferant wie Beispiel 1.

5

Yttrium-III-Oxid

Ein Produkt der Firma Merk, B.R.D. mit einer Reinheit von 99,9 %.

Zinkoxid

10 Ein Produkt der Firma Lehmann & Voss, B.R.D. mit einer Reinheit von 99,5 %.

Beispiel 4

15 In analoger Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden folgende Komponenten vermischt, homogenisiert, granuliert und vermahlen:

	16,6 kg Hochdruck-Polyäthylenpulver	(83 %)
	2,0 kg Eisenpulver	(10 %)
	0,2 kg Fluoreszenzstoff	(1 %)
	0,6 kg Farbpigment	(3 %)
20	0,6 kg Strontiumstearat	(3 %)

Es wurden folgende am Markt erhältliche Rohstofftypen verwendet:

Hochdruck-Polyäthylen-Pulver

wie Beispiel 1.

25 Eisenpulver

wie Beispiel 1.

Fluoreszenzstoff

Uvitex OB, ohne Eigenfärbung, aber mit blauer Fluoreszenz bei 435 nm (max. λ). Uvitex ist ein Markenname der Firma Ciba-Geigy AG, Schweiz.

Farbpigment

Sicoplast-Gelb 12-0190 mit gelber Eigenfarbe, bestehend aus Cadmium-Zink-Sulfid. Sicoplast ist ein Markenname der Firma BASF, B.R.D.

Strontiumstearat

Ein Produkt der Firma Bärlocher AG, B.R.D. mit einer Reinheit von 98 %.

Beispiel 5

Markierungsmittel gemäß der obigen Beispiele 1 bis 4 wurden in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-% mit Sprengstoffen vermischt. Aus dem Schutt von Probesprengungen wurde mittels Magneten das Markierungsmittel angereichert. Das Gemisch aus Markierungsmittel und anderen ferromagnetischen Schuttbestandteilen wurde durch wässrige Salzlösungen verschiedener Dichte aufgetrennt. Die Fraktion, welche ausschließlich das Markierungsmittel enthielt, wurde auf seine Bestandteile hin analysiert. Es war ohne weiteres möglich, die verschiedenen Markierungsmittel voneinander zu unterscheiden und somit den verwendeten Sprengstoff zu identifizieren.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Markierungsmittel, enthaltend

- a) mindestens 1 Gew.-% Eisenpulver und/oder Pulver ferromagnetischer Legierungen sowie mindestens zwei der folgenden Substanzgruppen
- b) Fluoreszenzpigmente,
- c) in organischen Lösungsmitteln lösliche, wasserunlösliche Fluoreszenzstoffe,
- d) Farbpigmente,
- e) schwer lösliche und hitzestabile Oxide und/oder Salze von selteneren Metallen,
- f) Oxide und/oder schwerlösliche Salze seltener Erden

in mikroanalytisch gut erfaßbaren Mengen homogen vermischt in einem thermoplastischen Material, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastisch verarbeitbare Material ein hochmolekularer Kunststoff mit geringer Wasseraufnahmefähigkeit, hoher spezifischer Wärme, geringer Wärmeleitfähigkeit und geringem spezifischem Gewicht ist, insbesondere aus der Gruppe der Polyäthylene, Polypropylene, Polyamide, Polycarbonate, Polyester, Polyoximethylene oder Acrylnitril-Butadien-Styrolcopolymere.

- 2. Markierungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze nach dem Abkühlen granuliert und vermahlen wurde.

3. Markierungsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengröße nach dem Vermahlen 100 bis 1200 μm beträgt.
4. Markierungsmittel gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) das Eisenpulver und/oder Pulver der ferromagnetischen Legierung in Mengen von 3 bis 20 Gew.-% vorliegt und von den nachfolgenden Substanzen mindestens zwei in den folgenden Mengen vorliegen:
 - b) Fluoreszenzpigmente in Mengen von 0,1 bis 8 Gew.-%,
 - c) Fluoreszenzstoffe in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%,
 - d) Farbpigmente in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%,
 - e) Oxide und/oder Salze von selteneren Metallen in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-% und
 - f) Oxide und/oder Salze seltener Erden in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%
5. Verfahren zur Herstellung von Markierungsmitteln, enthaltend
 - a) mindestens 1 Gew.-% Eisenpulver und/oder Pulver ferromagnetischer Legierungen sowie mindestens zwei der folgenden Substanzgruppen
 - b) Fluoreszenzpigmente,
 - c) in organischen Lösungsmitteln lösliche, wasserunlösliche Fluoreszenzstoffe,

d) Farbpigmente,

e) schwer lösliche und hitzestabile Oxide und/oder Salze von selteneren Metallen,

f) Oxide und/oder schwerlösliche Salze seltener Erden

in mikroanalytisch gut erfaßbaren Mengen homogen vermischt in einem thermoplastischen Material, dadurch gekennzeichnet, daß man als thermoplastisch verarbeitbares Material einen hochmolekularen Kunststoff mit geringer Wasseraufnahmefähigkeit, hoher spezifischer Wärme, geringer Wärmeleitfähigkeit und geringem spezifischen Gewicht, insbesondere aus der Gruppe der Polyäthylene, Polypropylene, Polyamide, Polycarbonate, Polyester, Polyoximethylene oder Acrylnitril-Butadien-Styrol-copolymere, verwendet, die Substanzen a) bis f) in die Schmelze einbringt, homogen vermischt, das Gemisch granuliert und vermahlt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisenpulver oder Pulver der ferromagnetischen Legierung in Mengen von 3 bis 20 Gew.-% vorliegt und von den nachfolgenden Substanzgruppen mindestens zwei in den folgenden Mengen vorliegen:

b) Fluoreszenzpigmente in Mengen von 0,1 bis 8 Gew.-%,

c) Fluoreszenzstoffe in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%,

d) Farbpigmente in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%,

e) Oxide und/oder Salze von selteneren Metallen in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-% und

f) Oxide und/oder Salze seltener Erden in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengröße nach dem Vermahlen 100 bis 1200 μm beträgt.
8. Verwendung der Markierungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Markierung von Sprengstoffen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0085414
Nummer der Anmeldung






EP 83 10 0815

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
D, Y	US-A-4 131 064 (FREDERICK M. RYAN) * Zusammenfassung *	1,8	G 09 F 3/00 C 06 B 23/00
D, Y	US-A-3 897 284 (RICHARD G. LIVESAY) * Zusammenfassung; Spalte 2, Zeilen 3-16; Spalte 3, Zeile 56 - Spalte 4, Zeile 20 *	1,8	
A	FR-A-2 301 888 (MINNESOTA MINING)	1,8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			G 09 F C 06 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16-05-1983	Prüfer GIRARD Y.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrundeliegende Theorien oder Grundsätze			
E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

Marking means, method of manufacture and their use in marking explosives

Patent number: EP0085414
Publication date: 1983-08-10
Inventor: WELLER WOLFGANG; EGGIMANN RUDOLF DR
Applicant: COATHYLENE SA (CH)
Classification:
- **international:** G09F3/00; C06B23/00
- **european:** C06B23/00G; G09F3/00
Application number: EP19830100815 19830128
Priority number(s): DE19823203373 19820202

Also published as:

 JP58161989 (A)
 FI830348 (A)
 ES8604475 (A)
 EP0085414 (B1)
 PT76165 (B)

more >>

Cited documents:

 US4131064
 US3897284
 FR2301888

Abstract of EP0085414

1. A tracer (marking agent) containing a) at least 1 per cent by weight of iron powder and/or powder of a ferromagnetic alloy and at least two of the following groups of substances : b) fluorescent pigments ; c) organic solvent-soluble, water-insoluble fluorescent materials ; d) colorant pigments ; e) sparingly soluble and heat-stable oxides and/or salts of rarer metals ; f) oxides and/or sparingly soluble salts of rare-earth metals ; in microanalytically well detectable amounts in the form of a homogeneous mixture with a thermoplastic material, characterized in that the thermoplastically processable material is a high molecular weight synthetic materials having a low water absorption capacity, a high specific heat capacity, a low thermal conductivity, and a low specific gravity, more specifically a synthetic material selected from the group consisting of polyethylenes, polypropylenes, polyamides, polycarbonates, polyesters, polyoxymethylenes and acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.